

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-15932

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 22 B 34/10

識別記号  
厅内整理番号  
7537-4K

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月24日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 硅素または遷移金属の製法およびその装置

⑯ 特 願 昭60-138071

⑰ 出 願 昭60(1985)6月26日

優先権主張 ⑲ 1984年6月26日⑳米国(US)⑳624575

㉑ 発明者 エンゼル・サンジャー アメリカ合衆国カリフォルニア州サンジョーズ市ペニテン  
ジヨ シア シーケー ロード 15010

㉒ 発明者 ケネス・エム・サンシ  
ヤー アメリカ合衆国カリフォルニア州メンロパーク市バークレ  
ー アベニュー-561

㉓ 出願人 アギブ・エス・ベー・イタリア国ローマ市ピアツアレ・エンリコ・マッティイ 1  
ー

㉔ 出願人 アニツク・エス・ベー・イタリア国パレルモ市ピア・ルツジエロ・セツチーモ55  
ー

㉕ 代理人 弁理士 木村 正巳 外1名

明細書

1 発明の名称

硅素または遷移金属の製法およびその装置

2 特許請求の範囲

1 硅素、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムの四ハロゲン化物をアルカリ土類金属で還元して元素状の硅素、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムを製造する方法において、

少なくとも金属ハロゲン化物と元素状の硅素、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムから成る混合物から遊離の硅素、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムを回収するにあたり、

(a) 容器内の前記混合物を、前記金属ハロゲン化物の少なくとも一部が液化するに充分な温度まで加熱し；

(b) 前記混合物を重力によつて前記容器から除去し；

(c) 次に、前記混合物から元素状の硅素、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムを分離すること；

から成る工程を用いて前記回収を行なうことを特徴とする、元素状硅素、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムの製法。

2 前記混合物全部を单一工程で除去することを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 前記金属ハロゲン化物の一部を初めに除去することを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の方法。

4 前記混合物が沸化ナトリウムと硅素から成ることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の方法。

5 前記容器が直径0.1ないし1cmの少なくとも1つのオリフィスを有することを特徴とする、特許請求の範囲第4項記載の方法。

6 前記混合物全部を单一工程で除去することを特徴とする、特許請求の範囲第5項記載の方法。

7 前記沸化ナトリウムの一部を初めに除去することを特徴とする、特許請求の範囲第5項記

の方法。

8 1000 ℃ないし1800 ℃の温度を利用することを特徴とする、特許請求の範囲第7項記載の方法。

9 前記弗化ナトリウムを液体として除去することを特徴とする、特許請求の範囲第8項記載の方法。

10 前記容器を転倒して前記混合物の残部を除去することを特徴とする、特許請求の範囲第9項記載の方法。

11 硅素または遷移金属を対応するハロゲン化物から製造する装置において、冷却手段を備えた外部シェルと、内部反応器であつて、硅素のハロゲン化物または遷移金属のハロゲン化物とアルカリ金属を前記反応器に供給する手段を備えた内部反応器と、前記反応器を加熱する加熱手段と、前記外部シェルの中で前記反応器を転倒させる転倒手段と、前記反応器の底部から液体ハロゲン化物を捕集する手段と、反応混合物を捕集し前記反応器から除去する手段と、前記

### 特開昭61-15932(2)

反応混合物を除去するための気密取出し室と、前記反応器を閉塞する閉鎖手段とから成ることを特徴とする、硅素または遷移金属製造装置。

#### 3 発明の詳細な説明

##### 発明の技術分野

本発明は、硅素または遷移金属を対応するハロゲン化物から製造する新規方法及びその装置に関するものである。

##### 従来の技術

低価格、高純度の硅素並びにNb族遷移金属(Ti、ZrおよびHf)を製造する方法は、参考として挙げれば、米国特許第4,442,082号に開示されている。

この方法は、主として、硅素を生成する特定の反応を開示することによって示されている。

充分以上の純度の硅素或いは遷移金属等の元素はこれらのハロゲン化物の金属硅元から経済的に製造され得ることは周知である。かかる方法に関しては、元素が硅素であることが好ましく、この場合、鉱業肥料工業の低価格の廉価な生成物であ

る弗化硅素酸水溶液から、対応する弗化硅素酸塩を沈殿させる金属弗化物で処理することによつて弗化硅素を調製している。この塩漬を通過、洗滌、乾燥並びに熱分解して、対応する四弗化硅素との沈殿工程に循環され得る金属弗化物が生成される。次いで、四弗化硅素を適当な還元用金属で還元し、元素状硅素から成る反応生成物を処理して硅素を抽出している。

遷移金属の場合には、これらのハロゲン化物は、Ia、IIaおよびIIIa族の金属で還元することができる。反応生成物は、元素状の遷移金属に加え、対応する還元用金属のハロゲン化物から成つている。例えば、 $TiF_4$ はCaで還元され、Ti金属と $CaF_2$ を形成する。

この方法の一形態は、「ザ・ジャーナル・オブ・ザ・エレクトロケミカルソサエティー (Journal of the Electrochemical Society)」Vol. 128, No. 1, Jan. 1981 中の、A. Sanjurjo, L. Narris, K. Sancier, R. Bartlett, V. J. Kapur 等の著作、「四弗化硅素のナトリウム還元による硅素の単離」

と題する文献に詳細に記載されているが、この文献の要旨を以下参考のため明確に記載する。

問題の発明は、四弗化硅素とアルカリ(Ia族)またはアルカリ土類金属(IIa族)の金属、例えばナトリウムとの間の反応によつて生成する反応生成物、即ち硅素と弗化ナトリウムを反応器または容器から連続的、或いは間欠的に除去する方法並びに元素状硅素のその後の分離を取扱う方法の一部分を目指したものである。

この反応を実施する際問題として、150 ℃以上の温度の液体Naが $SiF_4$ と接触すると急速な発熱反応が起こることを考慮しなければならない。Naは、 $SiF_4$ 雰囲気内で燃焼して、Siと $NaF$ を生成する。 $Na$ は本質的に、98 ℃で溶融するので、140 ℃以下の温度の液体Naは、一定な $SiF_4$ 圧力に保つた反応器内へ安全に滴下供給されうる。この反応は200 ℃以上の温度に保たれた反応器底部で起こる。

更に、特許文献に開示の装置で製造される反応生成物は、生成物が形成され、又貯蔵される反応

器、即ち容器から除去するのが困難な形態をしている。太陽電池級珪素の厳格な純度要件の観点からすれば、不純物が混入しやすい除去技術は、著しく不適当である。

#### 発明の目的

従つて、本発明の主目的は、珪素または遷移金属と金属ハロゲン化物との混合物を容器から除去し、その後珪素または遷移金属を回収する方法を提供することである。

本発明の目的は、半導体金属、即ち遷移金属と金属ハロゲン化物を含む反応混合物を引続き部分分離し、かかる反応混合物を反応器または容器から除去する方法を提供することである。

更に、本発明の目的は、珪素または遷移金属と金属ハロゲン化物の反応混合物を連続的或いは間欠的に運転される反応器から除去する方法を提供することである。

なお、本発明のこれらの目的並びにその他の目的は、本明細書の説明から明らかになるであろう。

#### 発明の構成

金属ハロゲン化物の還元用金属による還元反応から得られる反応混合物を収容し或いは保留するための耐熱性容器を備えた適当な装置内で実施される。

弗化ナトリウムと珪素の混合物等の反応混合物を形成するときは、かかる混合物を反応器或いは容器から除去することは、その壁や底に付着しやすいために、困難である。

従つて、装置は、円形断面を有する形状の円柱状に、即ち円筒体に、或いは卵形、長四角形、六角形等の断面を有する形状のものとすべきである。また、装置は、反応器を開放する手段、例えは実質的に装置の円柱状区分の一部分を溶たすプラグの形であつたとしても、取外したときに、円柱状装置の全断面を露出させ、反応混合物の除去を可能とする取外し式部材を備えているべきである。別な具体例では、縦軸に沿つて装置を開放する手段であつてもよい。更に別な具体例としては、底部断面が頂部断面よりも大きい表面積を有する円柱状鋳造体から成るものでもよい。

#### 特開昭61-15932(3)

本発明は、NaとSiF<sub>4</sub>との反応によつて生成する反応生成物の分離に関するものである。この反応は、弗化ナトリウムの少なくとも一部を溶融せしめ、反応混合物から除去するような形態とする容器内で行なわれる。

本発明は、珪素、チタン、ジルコニアまたはハフニウム等の元素を金属ハロゲン化物並びに元素形態のSiまたは遷移金属を含む反応混合物から回収する方法に関するものである。本方法は、金属ハロゲン化物と元素状の珪素、チタン、ジルコニアまたはハフニウムから成る混合物から遊離の珪素、チタン、ジルコニアまたはハフニウムを下記の工程を用いて回収することから成つてゐる。すなわち、

- (a) 前記混合物を、金属ハロゲン化物の少なくとも一部が液化するに充分な温度まで加熱し；
- (b) 混合物を重力によつて前記容器から除去し；
- (c) 混合物から元素状の珪素、チタン、ジルコニアまたはハフニウムを分離すること。

本発明の方法は、Siハロゲン化物または遷移

なお、装置は還元反応が起る反応器と一体の帯域であつても、或いは分離器としてのみ用いられる独立した装置であつてもよい。

装置は、上述の如く、他の形状を使用できるけれども、円筒状であることが好ましい。本方法は、熱を利用して反応混合物の一部を液化すると共に、側壁に接した反応混合物の一部の溶融によつて反応混合物が反応器から滑り出るようにしている。装置内の取外し式部材は、装置頂部或いは底部に配置することができる。仮に、頂部に配置したとすれば、充分な量の熱を与えて内容物の一部を液化した後に、取外し式部材を転倒させ、内容物が重力によつて排出できるようにするための手段を装置に備えることになる。

本方法は、アルカリ金属弗化物の一部の選択的分離を可能とする適当な手段を装置内に使用することも包含する。

反応混合物が弗化ナトリウムと元素状珪素から成るときは、本方法は、弗化ナトリウムの融点が988℃で元素状珪素の融点が約1410℃であるこ

とを利用するよう都合良く操作することができる。この種の反応混合物を約1000～1400℃に、より好ましくは1100～1200℃に加熱したとき、弗化ナトリウムは、想いがけずも適当な開口を通じ重力によつて選択的に導出し得る低粘度の流体となるので、この反応(NaF:Siが重量比で6:1)で形成される弗化ナトリウムの実質部分を除去することができる。その開口は、元素状硅素を保持する一方で液体弗化ナトリウムの流通を選択的に許すに充分な寸法である1つ或いは複数のオリフィスから成るものである。これらのオリフィスは、孔或いは格子の形状であれ、また円形孔を備えた別な穿孔区分の形状のものでもよい。直径は2～5mmが好ましいものの、1mmから1cmの直径を用いることもできる。弗化ナトリウムの一部をこの方法で回収するときは、重量比6:1以下の弗化ナトリウムと硅素から成る海綿状生成物が得られる。

本装置に熱を与える好ましい方法は、所望の場合電気抵抗加熱等を利用できるけれども、無線周

## 特開昭61-15932(4)

波誘導による方法である。

反応器の完全内容物を放出する際「フランシュ」効果を得るためにには加熱上昇は迅速であることが好ましい。このフランシュ効果は、装置の側壁に接した反応混合物の全量或いは一部の液化を招くので、内容物は重力のみによつて滑り出るようになる。反応器の壁にあつては、温度は1000℃から1800℃を利用することができるが、好ましいのは1000℃から1400℃であり、更に好ましいのは1000℃から1200℃である。温度増加率は、装置の内容物を相応の時間で除去できるように選ばれる。実質的に純粋な弗化ナトリウムは、一体化した製造設備においては上流に循環して、弗化ナトリウムを用いることができる。循環する弗化硅素酸塩を造るのに使用される弗化ナトリウムが純粋であることは、弗化硅素酸ナトリウムの製造に利用できる特に有利なことである。

逆巻傾動式反応器の断面を第1図に示す。この反応器は、液体ナトリウム入口1と四弗化硅素ガス入口2、更に銅シール3Aを有する頂部フランジ3とを備えている。反応器シエル4はステンレス

の内にはシールが設けてある。この点を誤認されない。鋼製であることが好ましく、冷却コイル5を備えている。調節式シールド6、即ちブランジヤは、その上昇位置で示すが、反応器を閉鎖するため降下されたときのその閉鎖位置を仮想像7で示す。反応器閉鎖具9は、弗化ナトリウム排出用孔を備えている反応器底部プラグ9'を覆うように操作することができる。底部プラグ9'は、好ましくはグラファイトまたは炭化硅素製である反応器シリンドラ10内の棚9''によつて支持されている。反応器10の上端には、反応器を加熱するために、無線周波誘導加熱コイル11が設けてある。反応器シリンドラ10の周囲には、断熱層12(シリカまたはグラファイト・フェルト製でもよい)が配置されている。反応器生成物(RP)13は、反応器シリンドラ10内に集まる。ナトリウムと四弗化硅素が反応物質である場合にはRPは弗化ナトリウムと硅素の重量比6:1混合物である。溶融弗化ナトリウム14は、加熱されかつ断熱されたマントル18を備えている仮貯蔵器17内に回収前に集められる。充分な熱を与えて弗化ナトリウムを溶融

状態に保つために、電気加熱された取外し式のスリーブ15を使用している。ペント16は、反応器シエル4内に脱出したRP粉末を放出するために備えたものである。また、ヒータを備えた弁19は溶融弗化ナトリウムを受器パン29内に弗化ナトリウム30として排出するために用いる。

キャスター22上に搭載された受器20は、前記反応器シリンドラが転倒位置にあるとき反応器シリンドラ10から放出されるRPを集めるために使用するものである。受器20内には、溶融RPが受器表面に付着するのを防止する手段として、冷たい層の粉砕RP21が示されている。内側気密ドア25と外側気密ドア26を有する取り出し室24内に、受器20の仮想像23を示す。RPが真空またはアルゴンの存在下に冷えるように、ガス系が弁27に設けてある。更に、反応器-無線周波誘導コイル組立体を回転させるハンドル28が備えている。ハンドルの回転軸は、反応器閉鎖具9が底部プラグ9'と一直線となつて位置するような軸であることは理解すべきである。

反応器を始動する際の第1工程は、反応器10、スリープ15およびマントル18を1000°Cと1400°Cの間に、好ましくは1100°Cと1200°Cの間に加熱することである。溶融NaFが仮貯蔵器17から排出しないように、ヒータ19を1000°C以下の温度に調節する。移動式放熱シールド6は上方位置に、反応器10は垂直配向に(口部を上に向けて)あつて、スリープ15はその円筒軸が反応器10の軸と一直線となるように位置させる。装置系を排気した後、入口2を通じてSiF<sub>4</sub>で大気圧より僅かに高くなるように満たす。

入口1に液体Naを通すことによつて反応を開始すると、プラグ9'の熱表面でSiF<sub>4</sub>-Na反応が起こる。反応が進むにつれて、溶融NaFはプラグ9'の孔を排出して仮貯蔵器17内に落下する。この液体NaFは、ヒータ19の温度を1000°Cから1400°Cの温度範囲に、好ましくは1050°Cから1200°Cの範囲に昇させることによつて、受器パン29内に排出できる。溶融NaFは、受器パン29内で冷却される液体として補集することもで

特開昭61-15932(5)  
きるし、或いはパンに衝突する前に液滴のまま冷却されて固体粒とすることもできる。

反応器が、Si-NaF 設備スラリー(Si-NaF重比で約1:2)で充分満たされたとき、スラリーを反応器から排出する準備としてNaの流れを停止する。排出は、(1)スリープ15を移動すると共に、反応器の直徑分を超えるようシールド16を引上げ、(2)受器内にスラリーをあけることができるよう反応器を回転せしめ、更に(3)スラリーがすくなく移せない場合は、反応器からスラリーを完全除去するまで閉鎖具9でプラグ9'を押すことによつて行なわれる。次に、(1)閉鎖具9を後退させることにより、プラグ9'の位置を引き戻し、(2)閉鎖具9をプラグ9'から離脱させ、(3)スリープ15をその元の位置に戻し、更に(4)必要があれば、閉鎖具9を一時的に下向きに打ちおろして反応器10の頂部区分に係合させることにより沈着物のある反応器スロート部を掃除することによつて、反応器を次回原料装入のために準備をする。反応器各部の温度が元の値に戻るトぐりに、反応は再開さ

れる。その温度は、反応器シェルの窓31を通じ任意のバイロメータによつて測定することができる(なお、窓を覆うと共に、温度の読み取りを行なうまで窓をダスト付着物から保護するために、シャッタは偏えておくべきである)。

溶融スラリーRP用の受器20は、溶融スラリーが受器に付着するのを避けるために、冷えた反応生成物(予備実験よりの)の被膜21で初めて調整しておくべきである。恐らくは反応器の放出工程は数回行なうであろうが、一度受器20が溶融スラリーで一杯になれば、ゲートドア25を経て、不活性雰囲気(Ar)内或いは真空中でRPが冷却し得る新しい位置23に受器は移動することができる。最後に、冷却した生成物をゲートドア26を経て本装置系から回収する。

下記の情報は、Na添加量と生成し得るRP量に關係したものである。反応器の内部寸法は直徑8cm、高さ20cmであるとすれば、Naは5~50g/分の範囲の量で添加できるが、10g/分の添加量を経験した。また、RPの重量はNa重量の

2.13倍であり、スラリーの理論密度は約2であるので、反応器が約800gのRP(Si/NaFの重比は1:6)一反応には375gのNaを要する一を含むときは、およそ半分程満たされることになる。同様に、経験によれば、溶融NaFは水の粘度に近い粘度を有しており、上記RPから容易に流出してSiが溶解されたスラリー(Si/NaFの重比は約1:2)を残すことがわかつている。かかる量のNaFが反応器を去るにつれて、更に375gのNaを反応させ、反応器が半分満たされる前に更に800gのRPを生成させることが可能である。従つて、全量750gのNaは1600gのRPを生成するものの、溶融NaFを排出してよければ反応器は半分満たされるにすぎないのである。なお、Na流量10g/分の充填時間は75分(750/10=75)であり、Na添加量をより大きな値に高められるなら、その時間を短縮することができる。

また、反応器は、過剰の蒸氣やダストが容積のより大きい反応器シェル5に移動するのを避ける

よう可及的に低い温度(1000°C以上)で運転するべきである。しかしながら、シエル内に蓄まるダストは、シエル内部から外に向けてブローイングすることによつてペント16から周期的に除去することができる。

第2図は、本発明による逆流反応器の断面図である。この反応器は、ナトリウム噴射ノズル1Aと四分化珪素噴射ポート2Aを備えている。RPを排出するに必要であれば、バッフル・ブツシャ装置3Aが使用される。反応器ヘッド4Aおよびシエル6Aはインコネル(商品名)合金で製作するのが好ましい。インコネル製シエルと反応器との間には、断熱用ガスケットを介して支持構造体6'Aが使われている。シリカ・フェルトまたはグラファイト・フェルトの断熱層7Aが、グラファイト製反応器10Aおよび溶融分化ナトリウム30Aを包含する受入室32Aのまわりに配置してある。反応器を空にするには、斜めに振動する底板8Aを開閉せねばよい。この底板は、閉鎖位置にあるときは、溶融分化ナトリウムの流出を許し、

入るが、そこではNaFは加熱された弁31Aから放出されるまで溶融状態に保たれる。反応器が、新たにSi/NaFを約1:2の割合で含む反応生成物(RP)で一杯になつたとき、Naの添加を止め、反応器のスロート部を完全掃除すると共にRPを受器21A内に落下できるようにするために、底板8Aをハンドル8'Aによつて後退させる。必要があれば、バッフル・ブツシャ装置3Aを用いてRPの下方運動を促すことができる。底板8Aを戻して反応器の底部を閉鎖してから、再度反応器を前と同じように満たす。RP受器21Aが一杯になつたときは、受器21Aをドア41Aを経て室44Aに移送する。そこでは受器21Aは真空下に冷却されて、SiF<sub>4</sub>が除去される。RPは、冷却したら、ドア42Aを経て室44Aから取り出す。

なお、室32AがNaF30Aで充分に満たされるまでは、NaF30Aは室32A内に貯えるが、その後は受器バン33Aに移す。この移送は、固体として扱められるよう充分に冷却し得る液体或いは液滴の形で行なう。

## 特開昭61-15932(6)

珪素が溶縮されたRP9Aを残すよう働くものである。放出された海綿状RP20Aは、ローラ23A上に載置され、冷えた反応生成物22Aで内張りされている受器21Aに移送される。シール24Aを備えたロッド装置8A'は、斜め振動底板8Aを開閉するために用いられる。なお、フランジ4A'は銅シールによつて反応器に対して封着されている。

溶融分化ナトリウム30Aを液体分化ナトリウム34Aとして受器バン33Aに排出できるように、室32Aは補助ヒータ弁31Aを備えている。その熱はRFコイル5Aから供給する。

取出し室44Aは、仮想像20A'で示すように受器21Aを引込ませられるように、内側気密ドア41Aと外側気密ドア42Aを備えている。

反応器を温度約1000°Cにし、かつ底板8Aは反応器10Aの底部を閉じておく。液体ナトリウムをノズル1Aから、また定圧(1.1気圧)を維持するに必要なだけSiF<sub>4</sub>をポート2Aから供給する。溶融したNaFは、底板8Aおよびヒータ8A'の端部に設けた穴10Bを通つて排出し、室32Aに

## 発明の実施例

以下、本発明の実施例に基づいて詳細に説明する。

## 実施例1

珪素および分化ナトリウムを含む混合物を、以下に記載の直径d(cm)の円形オリフィスを有する容器に装入した。

実験番号	材 料	直 径 d(cm)	およそその最高 温 度 T°C		備 考
			NaF と Si の 6 : 1 混合物	0.26	
1*	NaF と Si の 6 : 1 混合物	0.32	1520	NaF は 80 % 排出、 Si は排出せず	
2	NaF と Si の 6 : 1 混合物	0.1	1400	NaF は排出せず	
3*	NaF	0.2	1400	NaF は 20 % 排出	
4*	NaF	0.26	1400	NaF は 100 % 排出	
5*	NaF	0.26	1400	NaF は 100 % 排出	

\* ... 対照例

## 特開昭61-15932(7)

これらの実験から、弗化ナトリウムと平均粒子径約 100 ミクロンの珪素との混合物を直径 0.32 cm 以下のオリフィスを有する容器内で珪素の融点近くに加熱したとき、珪素は保留されるのに対し弗化ナトリウムは流出することがわかる。

## 実施例 2

四弗化珪素のナトリウムによる還元によって反応器内に生成された珪素と弗化ナトリウムとの質量比 6 : 1 の混合物をポリカーボネイト板で内張りした液圧プレスによって粉碎した。混合物を、直径が 1.2 cm から 0.9 cm までの底部オリフィスを有する Grafoil TM (商品名) (グラフアイトフオイル) で内張りしたグラフアイト製容器に移した。この容器を加熱して、弗化ナトリウムの一部を排出させた。



実験	反応器			結 果
	高さ (cm)	直 径 (cm)	直 径 (cm) *	
A	2.6	4.5	1.2	1400 弗化ナトリウム一部排出、 珪素は保留
B	7.5	3	1.0	1400 弗化ナトリウム 66 % 排出、珪素は保留
C	7.5	3	1.0	1400 ± 20 弗化ナトリウム一部排出、 珪素 (液体) は一部排出
D	5	3.1	0.9	1000 容器はグラフアイト・フ エルトで焼成した。弗化 ナトリウムは 60 % 排出、 結晶性白色ストラグマイト を形成。珪素粉が上部に 残留した。
E	7.5	3.1	0.9	1200 弗化ナトリウム 43 % が珪素の一部と共に排出

\* 放出オリフィス

特開昭61-15932(8)

オリフィス直徑が約1cmの場合、弗化ナトリウムは1000°Cと1400°Cの間で選択的に排出されることがわかる。珪素は、1410°C以上の温度で液体として排出されるだけである。このことが、本出願を生み出した予期せざる結果であつた。

#### 実施例 3

放出オリフィスの直徑を2cmまで大きくすれば、例えば、円錐形の放出オリフィスを備えた直徑3cmの坩堝を用いると、珪素と弗化ナトリウム両者が放出される状態となつた。

この実施例では、坩堝の底部を弗化ナトリウムよりも高い温度で溶融する塩、即ち弗化カルシウムや弗化バリウムで故意に封栓したが、これは塩プラグの溶融によつて放出が開始される以前に弗化ナトリウムの全量を溶融せしめるためである。

坩堝の内壁は、放出オリフィスを形成するよう角度130°にテーパを付した。加熱速度も記録したが、これはこのパラメータが放出に及ぼす作用を有するかを決定するためである。

実験	プラグ	反応器(cm)			およその 温度°C	加熱速度 (°C/min)	結果
		高さ	直徑	オリフィス			
A	CaF <sub>2</sub>	7.5	3	2	1410	7.5	珪素の一部と弗化ナトリウムの一部排出
B	BaF <sub>2</sub>	7.5	3	1	1200~1400	3.9	弗化ナトリウムは排出、珪素は保留
C	BaF <sub>2</sub>	7.5	3	1	1410	3.1	弗化ナトリウムは排出、珪素は保留
D	BaF <sub>2</sub>	7.5	3	2	1410	1.5	弗化ナトリウム及び珪素排出

実施例 4

フラッショナル加熱法を用いて反応混合物を迅速放出する効果を示すために、円筒形反応器で実験を行なつた。珪素対弗化ナトリウムの重合比が1:6の粉末混合物を円筒状反応器(高さ10cm×直径5cm)に装入し、円筒体壁の温度を1025°Cに昇温した。プラグは容易に取外せたので、この技術はこれらの反応混合物を円筒状反応器から放出する実際的で効果的な方法であることがわかつた。

発明の効果

以上説明してきたように、本発明は、珪素または遷移金属をそれらのハロゲン化物から製造する際、珪素または遷移金属と金属ハロゲン化物との反応混合物から珪素または遷移金属を回収するにあたり、金属ハロゲン化物の少なくとも一部を液化しこれを流出除去せしめ、珪素、または遷移金属が凝縮された混合物スラリーを容器を転倒せしめることで容器から除去し、かくして得られた混合物から次段階として元素状珪素または遷移金属を回収するようにして、珪素または遷移金属の回

## 特開昭61-15932(θ)

収を改善している。従つて、本発明の方法によれば、従来の方法と比較し、高純度の珪素または遷移金属を回収することができるので、まことに有益な方法である。

## 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施する際利用可能な傾動式反応器の断面図、第2図は、本発明を実施する際利用可能な連続流反応器の断面図である。

1...液体Na入口、2...SiF<sub>4</sub>ガス入口、3...フランジ、3A...銅シール、4...反応器シェル、5...冷却コイル、6...調節式シールド、7...仮想線、8...シール、9...反応器閉鎖具、9'...底部プラグ、9"...棚、10...反応器シリンド(容器)、11...無線周波微加熱コイル、12...断熱層、13...反応生成物(RP)、14...溶融弗化ナトリウム、15...取外し式スリーブ、16...ベント、17...仮貯蔵器、18...マントル、19...ヒータ付弁、20...受器、21...冷RP被膜、22...キャスター、23...仮想像、24...取出し室、25

...内側気密ドア、26...外側気密ドア、27...弁、28...ハンドル、29...受器パン、30...弗化ナトリウム、31...窓。

1A...Na噴射ノズル、2A...SiF<sub>4</sub>噴射ポート、3A...バツフル・ブツシヤ装置、4A...反応器ヘッド、4A'...フランジ、5A...RFコイル、6A...反応器シェル、6A'...支持構造体、7A...断熱層、8A...鋼摺動底板、8A'...ヒータ、8A"...ロッド装置、9A...反応生成物RP、10A...反応器、10B...穴、20A...海綿状RP、21A...受器、22A...冷RP被膜、23A...ローラ、24A...シール、30A...溶融弗化ナトリウム、31A...補助ヒータ弁、32A...受入室、33A...受器パン、34A...液体弗化ナトリウム、41A...内側気密ドア、42A...外側気密ドア、43A...弁、44A...取出し室。

代理人 木村正日

(ほか)

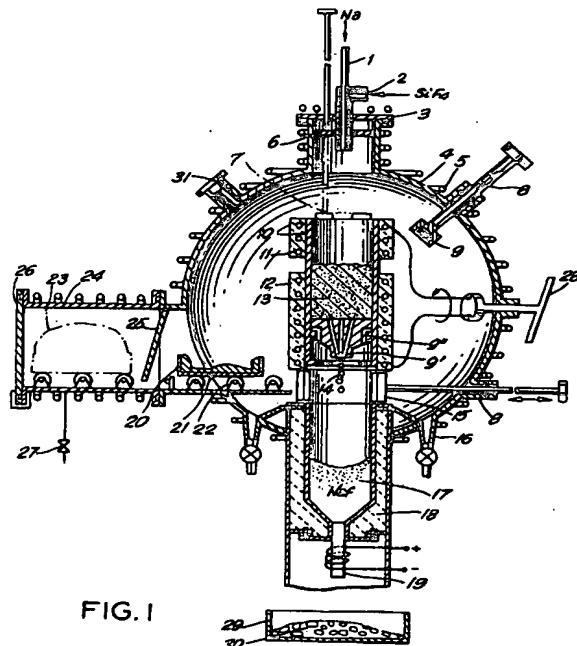


FIG.1

特開昭61-15932(10)

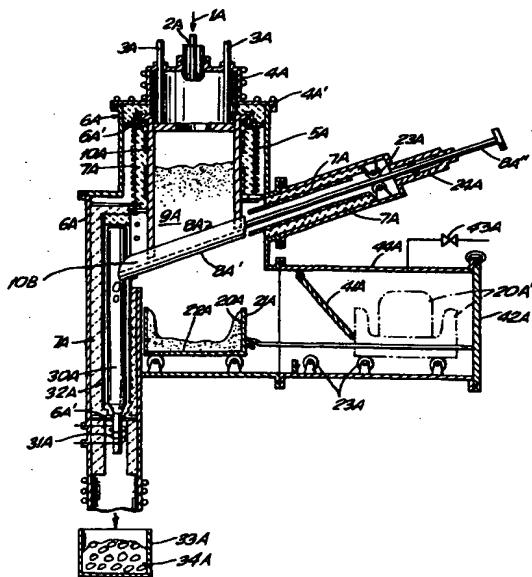


FIG. 2